

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 199 61 030 A 1

⑯ Aktenzeichen: 199 61 030.4
⑯ Anmeldetag: 16. 12. 1999
⑯ Offenlegungstag: 21. 6. 2001

⑯ Int. Cl. 7:
A 23 L 1/226
C 07 C 49/203
A 23 L 1/30
A 61 K 7/16
C 07 C 45/29
A 23 L 2/02
A 23 L 2/00
A 24 B 15/28
// C07M 9:00

⑯ Anmelder:
Haarmann & Reimer GmbH, 37603 Holzminden, DE
⑯ Vertreter:
Zobel, M., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 51061 Köln

⑯ Erfinder:
Lambrecht, Stefan, Dr., 37603 Holzminden, DE;
Kindel, Günter, 37671 Höxter, DE; Dilk, Erich, Dr.,
37603 Holzminden, DE; Güntert, Matthias, Dr.,
Ridgewood, N.J., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Aromen und Aromakompositionen enthaltend 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on und ein Verfahren zu dessen Herstellung
⑯ Aromen und Aromakompositionen, die 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on enthalten, können in Nahrungs- und Genußmitteln oder in Zubereitungen zur Mundhygiene verwendet werden.

DE 199 61 030 A 1

Beschreibung

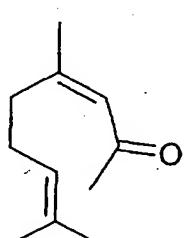
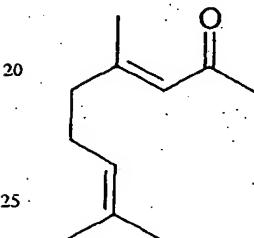
Die Erfindung betrifft Aromen und Aromakompositionen, die 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on enthalten und ihre Verwendung in Nahrungs- und Genußmitteln oder in Produkten zur Mundhygiene.

5 In der Aromenindustrie besteht ein großer Bedarf an Stoffen, die in der Lage sind, in Aromen und Aromakompositionen Naturstoffe ganz oder teilweise zu ersetzen, die wegen ihrer mühsamen Art der Gewinnung teuer und nicht uneingeschränkt verfügbar und darüber hinaus in ihren Eigenschaften beträchtlichen naturbedingten Qualitätsschwankungen unterworfen sind.

10 Besonders interessant sind solche Stoffe dann, wenn sie nicht nur herausragende organoleptische (d. h. nur mit den Sinnen wahrnehmbare) Eigenschaften besitzen, sondern wenn sich mit ihnen auch wegen ihrer Stärke und Ergiebigkeit bemerkenswerte Effekte bei geringsten Dosierungen erzielen lassen.

15 In zunehmendem Maße sind in der Aromen- und Lebensmittelindustrie aber auch Stoffe wichtig, die neben der Eigenschaft, einen bestimmten Geruch und Geschmack zu verleihen, zusätzliche Eigenschaften, z. B. eine höhere Ausgiebigkeit oder eine verbesserte Stabilität, aufweisen.

15 Es wurden Aromen und/oder Aromakompositionen gefunden, die E- und/oder Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on der Formeln



als einzelnes Isomere oder als Gemisch enthalten.

4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on ist an sich bekannt (z. B. DE A 22 56 347). Die geruchlichen Eigenschaften sind beschrieben worden (Flavour Fragrance J., 1996, 11, 15-23; Indian Perfum., 1983, 27, 112-18). Die Verwendung als Aroma ist neu.

30 Es ist überraschend, daß 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on in Aromen neben herausragenden aromatisierenden Eigenschaften auch in diesen Aromen und Aromakompositionen die Ausgiebigkeit und die Intensität erhöht. Insbesondere hat 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on auch einen verstärkenden Effekt in Aromen und Aromakompositionen. Zudem wird überraschenderweise die Stabilität der Aromen und Aromakompositionen verbessert.

35 In einer bevorzugten Anwendungsform wird die Stabilität der erfindungsgemäßen Aromen und Aromenkompositionen durch Einsatz im sauren Medium erhöht.

40 Als saures Medium seien beispielsweise Erfrischungsgetränke mit und ohne Fruchtsaftanteil oder Getränkegrundstoffe genannt.

40 In der Regel wird der Anteil an Säure so gewählt, dass ein pH-Wert <5, bevorzugt <3, eingestellt wird.

45 In Kombination mit anderen aromatisierenden Bestandteilen verleiht 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on diesen Aromen und Aromakompositionen eine hervorragende Natürlichkeit. Zudem verleiht 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on Aromen und Aromakompositionen überraschend eine außergewöhnliche Fülle.

45 Erfindungsgemäße Aromen und Aromakompositionen enthalten Aromakomponenten und 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on. Aromakomponenten sind z. B. Etherische Öle, einheitliche Aromastoffe, pflanzliche Extrakte, Fruchtsäfte und deren Konzentrate.

50 Etherische Öle, pflanzliche Extrakte und Fruchtsäfte sowie deren Konzentrate können beispielsweise sein: Citrusöle, Buccoblätteröle, Davanaöle, Cassiaöle, Cedernholzöle, Geraniumöle, Kornfuselöle, Lemongrasöle, Moschuskörneröle, Rosenöle, Zimtrindenöle, Nelkenöle, Karottensamenöle, Macisöle, Massoirindenöle, Sandelholzöle, und Fraktionen davon, Fruchtsaftkonzentrate aus allen gängigen Früchten, Guaranaextrakte, Holunderblütenextrakte, Iris Absolues, Ginster Absolues, Jasmin Absolues, Lakritzauszug, Osmanthus Absolues, Iriswurzelauszug, Vanilleextrakte, Zichorienextrakte, Zimtextrakte, Boronia Absolues. Destillate aus allen gängigen Früchten.

55 Einheitliche Aromastoffe (bei chiralen Verbindungen als Racemat oder als einzelnes Enantiomer oder als enantiomerenangereichertes Gemisch) können beispielsweise sein:

alle gängigen gesättigten und ungesättigten Fruchtester aus den niedrigen aliphatischen Säuren C₁-C₁₂ und den niedrigen Alkoholen C₁-C₁₂, die aliphatischen gesättigten und ungesättigten Säuren C₁-C₁₄, die aliphatischen gesättigten und ungesättigten Alkohole C₃-C₁₄, die aliphatischen gesättigten und ungesättigten Aldehyde C₂-C₁₄, die gesättigten und ungesättigten gamma-Lactone C₅-C₁₄, Damascenon, alpha-Jonon, beta-Jonon, Ilmbeerketon, 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, Limonen, Linalool, Linalooloxid, Phenylacetaldehyd, Phenylessigsäure, 2-Phenylethanol, Maltol, Vanillin, Eugenol, 2-Methyl-4-propyl-1,3-oxathian, 3-Methylthiohexanol, 4-Methyl-4-mercaptop-2-pentanon, Methyleugenol, Anethol, Anisalkohol, Anisaldehyd, Guajakol, Zimtalkohol, Zimtaldehyd, Citral, Citronellal, Citronellol, Nerol, Geraniol, Ethylvanillin, Benzylalkohol, Anisaldehyd, alle gängigen Cinnamylester, alle gängigen Benzylester, Damascone, Diacetyl, Diethylmalonat, Dihydrocumann, beta-7,8-Dihydrojonon, Dimethylanthranilat, Methylanthranilat, 2(5)-Ethyl-5(2)-methyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, E- und Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ol, Ethylmaltol, Eucalyptol, Farnesol, Heliotropin, alle gängigen cis-3-Hexenylester, alpha-Iron, Menthol, Menthylacetat, Ethyldecadienoat, Methyl-dihydrojasmonat, Methylcinnamat, Ethylcinnamat, Methylsalicylat, Milchsäure, Myrcen, Nerylacetat, Geranylacetat, Nootkaton, 2,3-Pentandion, alle gängigen 2-Alkanone, 3-Thiohexanol, 8-Thiomenthan-3-on, Rosenoxid, 4-Ketoisophoron, Acetaldehyddiethylacetal, Acetaldehydmethylethylacetal, cis-Caryvylacetat, Caryophyllen, Caryophyllenoxid, 1,4-

Cineol, Citroxide, trans-2-Hexenaldimethylacetal, Linalylacetat, Nerolidol, Perillaaldehyd, L-Perillyacetat, alpha- und beta-Pinen, Sinensal, gamma-Terpinen, 4-Terpineol, Terpineolen, Terpinyacetat, Valencen.

Bevorzugte Aromakomponenten sind:

Etherische Öle, pflanzliche Extrakte, Fruchtsäfte und deren Konzentrate wie zum Beispiel Citrusöle, Buccoblätteröle, Davanaöle, Cassiaöle, Cedernholzöle, Lemongrasöle, Rosenöle, Zimtrindenöle, Nelkenöle, Karottensamenöle, Macisöle, Massoirindenöle, Sandelholzöle, und Fraktionen davon. Fruchtsaftkonzentrate aus allen gängigen Früchten. Destillat aus allen gängigen Früchten.

Einheitliche Aromastoffe (bei chiralen Verbindungen als Racemat oder als einzelnes Enantiomer oder als enantiomerenangereichertes Gemisch) wie zum Beispiel alle gängigen gesättigten und ungesättigten Fruchtester aus den niedrigen aliphatischen Säuren C₁-C₁₂ und den niedrigen Alkoholen C₁-C₁₂, die aliphatischen gesättigten und ungesättigten Säuren C₁-C₁₄, die aliphatischen gesättigten und ungesättigten Alkohole C₃-C₁₄, die aliphatischen gesättigten und ungesättigten Aldehyde C₂-C₁₄, die gesättigten und ungesättigten gamma-Lactone C₅-C₁₄, Damascenon, alpha-Jonon, beta-Jonon, Himbeerketon, 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, Limonen, Linalool, Linalooloxid, Phenylacetalddehyd, Phenyl-essigsäure, 2-Phenylethanol, Maltol, Vanillin, Eugenol, 2-Methyl-4-propyl-1,3-oxathian, 3-Methylthiohexanol, 4-Methyl-4-mercaptop-2-pentanon, Methyleugenol, Anethol, Anisalkohol, Anisaldehyd, Guajakol, Zimtalkohol, Zimtaldehyd, Citral, Citronellal, Citronellol, Nerol, Geraniol, Ethylcinnamat, Benzylalkohol, alle gängigen Cinnamylester, alle gängigen Benzylester, Damascone, Diacetyl, Diethylmalonat, Dihydrocumäin, beta-Dihydrojonon, Dimethylanthranilat, Methylanthranilat, 2(5)-Ethyl-5(2)-methyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, E- und Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ol, Ethylmaltol, Heliotropin, alle gängigen cis-3-Hexenylester, alpha-Iron, Ethyldecadienoat, Methylhydrojasmonat, Methylcinnamat, Ethylcinnamat, Methylsalicylat, Nootkaton, 8-Thiomenthanon-3, Rosenoxid, Ketoisophor, Acetaldehyddiethylacetal, Acetaldehydmethylacetal, cis-Carvylacetat, Caryophyllen, Caryophyllenoxid, 1,4-Cineol, Citroxide, trans-2-Hexenaldimethylacetal, Linalylacetat, Nerolidol, Perillaaldehyd, L-Perillyacetat, alpha- und beta-Pinen, Sinensal, gamma-Terpinen, 4-Terpineol, Terpineolen, Terpinyacetat, Valencen.

Insbesondere bevorzugt werden die folgenden Aromakomponenten:

Etherische Öle, pflanzliche Extrakte, Fruchtsäfte und deren Konzentrate wie zum Beispiel Citrusöle, Buccoblätteröle, Cassiaöle, Cedernholzöle, Lemongrasöle, Karottensamenöle, Macisöle, Massoirindenöle, Sandelholzöle, und Fraktionen davon. Fruchtsaftkonzentrat aus allen gängigen Früchten. Destillat aus allen gängigen Früchten.

Einheitliche Aromastoffe (bei chiralen Verbindungen als Racemat oder als einzelnes Enantiomer oder als enantiomerenangereichertes Gemisch) wie zum Beispiel alle gängigen gesättigten und ungesättigten Fruchtester aus den niedrigen aliphatischen Säuren C₁-C₁₂ und den niedrigen Alkoholen C₁-C₁₂, die aliphatischen gesättigten und ungesättigten Säuren C₁-C₁₄, die aliphatischen gesättigten und ungesättigten Alkohole C₃-C₁₄, die gesättigten und ungesättigten gamma-Lactone C₅-C₁₄, Damascenon, alpha-Jonon, beta-Jonon, Himbeerketon, 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, Limonen, Linalool, Phenylacetalddehyd, 2-Phenylethanol, Maltol, Vanillin, Eugenol, 2-Methyl-4-propyl-1,3-oxathian, 3-Methylthiohexanol, 4-Methyl-4-mercaptop-2-pentanon, Anethol, Anisalkohol, Anisaldehyd, Guajakol, Zimtalkohol, Zimtaldehyd, Citral, Citronellal, Citronellol, Nerol, Geraniol, Ethylcinnamat, Benzylalkohol, alle gängigen Cinnamylester, alle gängigen Benzylester, Damascone, Diacetyl, Dihydrocumäin, beta-Dihydrojonon, Dimethylanthranilat, Methylanthranilat, 2(5)-Ethyl-5(2)-methyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, E- und Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ol, Ethylmaltol, Heliotropin, alle gängigen cis-3-Hexenylester, alpha-Iron, Ethyldecadienoat, Methylhydrojasmonat, Methylcinnamat, Ethylcinnamat, Nootkaton, 8-Thiomenthanon-3, Rosenoxid, Ketoisophor, Acetaldehyddiethylacetal, Acetaldehydmethylacetal, cis-Carv, Caryophyllen, Caryophyllenoxid, 1,4-Cineol, Citroxide, trans-2-Hexenaldimethylacetal, Linalylacetat, Nerolidol, Perillaaldehyd, L-Perillyacetat, alpha- und beta-Pinen, Sinensal, gamma-Terpinen, 4-Terpineol, Terpineolen, Terpinyacetat, Valencen.

Erfindungsgemäß Minzaromen und Minzaromakompositionen bestehen aus Minzaromakomponenten. Dies können beispielsweise sein:

Etherische Öle wie zum Beispiel Pfefferminzöle, Krauseminzöle, Mentha-Arvensis-Öle, Nelkenöle, Citrusöle, Zimtrindenöle, Wintergrünöle, Cassiaöle, Davanaöle, Fichtennadelöle, Eucalyptusöle, Fenchelöle, Galbanumöle, Ingweröle, Kamillenöle, Kümmelöle, Rosenöle, Geraniumöle, Salbeöl, Scharfgarbenöle, Sternanisöle, Thymianöle, Wacholderbeeröle, Angelikawurzelöle, und die Fraktionen dieser Öle.

Einheitliche Aromastoffe (bei chiralen Verbindungen als Racemat oder als einzelnes Enantiomer oder als enantiomerenangereichertes Gemisch) wie zum Beispiel Menthol, Menthon, Isomenthon, Menthylacetat, Menthofuran, Mintlacton, Eucalyptol, Limonen, Eugenol, Pinen, Sabinenhydrat, 3-Octanol, Carvon, gamma-Octalacton, gamma-Nonalacton, Germacren-D, Viridiflorol, 1,3E,5Z-Undecatrien, Isopulegol, Piperiton, 3-Octylacetat, Isoamylisovalerianat, Hexanol, Hexanal, cis-3-Hexenol, Linalool, E- und Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ol, alpha-Terpineol, cis und trans Carvylacetat, p-Cymol, Damascenon, Damascone, Dimethylsulfid, Fenchol, cis-4-Heptenol, Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd, cis-Jasmon, Anisaldehyd, Methylsalicylat, Myrtenylacetat, 2-Phenylethylalkohol, 2-Phenylethylisobutyryl, 2-Phenylethylisovalerat, Zimtaldehyd, Geraniol, Nerol.

Bevorzugte Minzaromakomponenten sind:

Etherische Öle wie zum Beispiel Pfefferminzöle, Krauseminzöle, Mentha-Arvensis-Öle, Nelkenöle, Citrusöle, Wintergrünöle, Cassiaöle, Davanaöle, Fichtennadelöle, Eucalyptusöle, Fenchelöle, Galbanumöle, Ingweröle, Kamillenöle, Kümmelöle, Geraniumöle, Salbeöl, Scharfgarbenöle, Sternanisöle, Thymianöle, Wacholderbeeröle, Angelikawurzelöle, und die Fraktionen dieser Öle.

Einheitliche Aromastoffe (bei chiralen Verbindungen als Racemat oder als einzelnes Enantiomer oder als enantiomerenangereichertes Gemisch) wie zum Beispiel Menthol, Menthon, Isomenthon, Menthylacetat, Menthofuran, Mintlacton, Eucalyptol, Limonen, Eugenol, Pinen, Sabinenhydrat, 3-Octanol, Carvon, Isopulegol, Piperiton, 3-Octylacetat, Hexanol, Hexanal, cis-3-Hexenol, Linalool, E- und Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ol, alpha-Terpineol, cis und trans Carvylacetat, p-Cymol, Dimethylsulfid, cis-4-Heptenol, Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd, cis-Jasmon, Anisaldehyd, Methylsalicylat, 2-Phenylethylalkohol, 2-Phenylethylisobutyryl, 2-Phenylethylisovalerat, Zimtaldehyd, Geraniol, Nerol.

Insbesondere bevorzugt werden die folgenden Minzaromakomponenten:

Etherische Öle wie zum Beispiel Pfefferminzöle, Krauseminzöle, Mentha-Arvensis-Öle, Wintergrünöle, und die Fraktionen dieser Öle.

Einheitliche Aromastoffe (bei chiralen Verbindungen als Racemat oder als einzelnes Enantiomer oder als enantiomerenangereichertes Gemisch) wie zum Beispiel Menthol, Menthon, Isomenthon, Menthyacetat, Menthofuran, Mintlacton, Eucalyptol, Limonen, Sabinenhydrat, Carvon, Isopulegol, Piperiton, 3-Octylacetat, Hexanol, Hexanal, cis-3-Hexenol, Linalool, E- und Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ol, alpha-Terpineol, cis und trans Carvylacetat, p-Cymol, Dimethylsulfid, cis-4-Heptenal, Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd, cis-Jasmon, Anisaldehyd, Methylsalicylat, 2-Phenylethylalkohol, Zimtaldehyd.

Es ist auch möglich, Minz- und Fruchtaromakompositionen sowie die verschiedenen Aromakomponenten gemeinsam einzusetzen.

Aus den Aromakompositionen werden durch die Zugabe von Lösungsmittel und/oder Trägerstoffe (Adsorbens oder Feinverteilungsmittel) gebrauchsfertige Aromen, die üblicherweise in dieser verdünnten Form Lebensmitteln und Getränken sowie Produkten für die Mundhygiene zugegeben werden. Diese gebrauchsfertigen Aromen können Zusatzstoffe und Hilfsstoffe enthalten. Als solche können angesehen werden Konservierungstoffe, Farbstoffe, Antioxidantien, Fließmittel, Verdickungsmittel, etc.

In den erfindungsgemäßen Aromakompositionen liegt die eingesetzte Menge an 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on in der Regel bei 0,001 Gewichtsteile bis 10 Gewichtsteile, insbesondere bei 0,01 Gewichtsteile bis 1 Gewichtsteile bezogen auf die Gesamtmenge.

Die erfindungsgemäßen Aromakompositionen sowie gebrauchsfertigen Aromen können in flüssiger, sprühgetrockneter oder auch in verkapselfter Form vorliegen.

Die sprühgetrocknete Form wird aus den flüssigen Kompositionen hergestellt, indem man eine Emulsion unter Zugabe von bestimmten Mengen eines Trägerstoffs, vorzugsweise Biopolymere wie Stärke, Maltodextrin und Gummi Arabicum, herstellt. Diese Emulsion wird in Sprühgetrocknern durch Feinstverteilung bei gleichzeitiger Temperaturanwendung getrocknet. Es resultiert ein Pulver mit der gewünschten Beladung an flüssigem Aroma.

Die verkapselfte Form wird ebenfalls aus den flüssigen Kompositionen durch Zugabe eines Trägerstoffs hergestellt. Es gibt verschiedenen Technologien, mit denen Aromakapseln hergestellt werden können. Die gängigsten sind die Extrusion, die Sprühgranulation und die Coazervation. Die Partikelgrößen reichen üblicherweise von 10 µm bis 5 mm. Die gängigsten Kapselmaterialien sind verschiedene Stärken, Maltodextrin, Gelatine. In diesen Kapseln ist das flüssige oder feste Aroma eingeschlossen und kann durch verschiedene Mechanismen wie Wärmeanwendung, ph-Verschiebung oder Kaudruck freigesetzt werden.

Derartige Aromen können im gesamten Nahrungs- und Getränkemittelbereich sowie in Produkten für die Mundhygiene verwendet werden. Insbesondere können sie für die Aromatisierung von Fettmassen, Backwaren, Joghurt, Speiseeis, Süßwaren, Kaugummi, alkoholischen und nicht-alkoholischen Getränken, Tabak, Zahnpasta und Mundwässern verwendet werden.

Die Dosierung derartiger Aromen liegt vorzugsweise bei 0,0005 bis 2 Gew.-%, insbesondere bei 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das fertige Lebens- oder Getränkemittel bzw. die Produkte für die Mundhygiene.

Es ist seit langem bekannt, daß viele Aromen und Getränke nur eine geringe Haltbarkeit haben. Es bilden sich während der Lagerung durch Abbaureaktion sensorisch sehr intensive Verbindungen, die durch ihr unerwünschtes Aromaprofil zu einer geringeren Akzeptanz des Produktes führen. Deshalb ist es ein Bestreben der Lebens- und Getränkemittelindustrie, Aromen und Getränkegrundstoffe mit einer erhöhten Haltbarkeit herzustellen. Diese Forderung erfüllt das erfindungsgemäße 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on in besonderem Maße. Wird z. B. einem Zitrusaroma das erfindungsgemäße 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on zugesetzt, so bleibt das Zitrusaroma über einen längeren Zeitraum erhalten.

Zur wirtschaftlichen Anwendung von Aromen- und Aromakonzentraten ist es in der Aromenindustrie erwünscht, Aromastoffe zu verwenden, die bereits in kleinsten Konzentrationen wirksam sind und zudem einen verstärkenden Effekt aufweisen. Diese Forderung erfüllt das erfindungsgemäße 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on in besonderem Maße. Ersetzt man beispielsweise die Hälfte des Citrals (ein typischer Zitrusaromastoff mit ähnlichen Aromaeigenschaften) durch eine sensorisch adäquate Menge 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on, so ist das Aroma mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on intensiver als das Aroma ohne 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on und weist jeweils einen deutlich frischeren, natürlicheren und stärker nach Citrone schmeckenden Charakter auf.

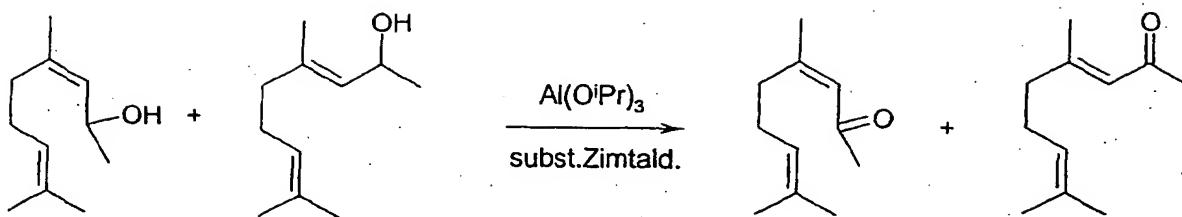
Die Herstellung der erfindungsgemäßen E- und/oder Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on erfolgt in an sich bekannter Weise.

4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on kann vorteilhaft aus 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ol hergestellt werden, das z. B. durch eine Grignard-Reaktion aus Citral und Methylmagnesiumchlorid synthetisiert wurde (Indian Perfum., 1983, 27, 112-18). Die Oxidation zu 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on ist bekannt (z. B. C. Aguilar et al. Bol. Inst. Quim. Univ. Nacl. Auton. Mex. 1969, 21, 226-240). Dabei werden Reagenzien wie Mangandioxid und Chromtrioxid verwendet, die schwierig zu handhaben sind.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on ist dadurch gekennzeichnet, dass 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ol in Gegenwart eines Katalysators und eines Wasserstoffakzeptors umgesetzt wird.

Die Umsetzung kann durch die folgende Reaktionsgleichung erläutert werden:

60



Diese Reaktion verzichtet auf kritische Reagenzien und ist problemlos auch im größeren Maßstab durchführbar.

Als Katalysatoren können Aluminiumalkoxide wie Aluminiumtritertiärbutylat und Aluminiumtrüsopropylat, bevorzugt Aluminiumtrüsopropylat eingesetzt werden.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 40°C und Rückflußtemperatur, bevorzugt zwischen 60–120°C.

Als Wasserstoffakzeptor können die bekannten Verbindungen eingesetzt werden (C. Djerassi in Org. Reactions, Bd. 6, 5.207–272). Es hat sich aber gezeigt, daß besonders vorteilhaft die Verwendung von alpha-alkylsubstituierten Zimtaldehyd-Derivaten, insbesondere alpha-Amyl- und alpha-Hexylzimtaldehyd ist, da in diesen Fällen sowohl der Umsatz gut als auch die Destillation vereinfacht ist. 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on und die alkylsubstituierten Zimtaldehyd und -alkohol-Derivate sind dann einfach zu trennen.

Beispiele

Beispiel 1

Citrus-Aromen/Citrone

4-Terpineol	5
Aldehyd C10	2
Aldehyd C9	3
Geraniol	5
Nerol	5
Citronellal	10
Lionalool	20
alpha-Terpineol	25
Geranylacetat	35
Nerylacetat	55
Citronenöl citralfrei	400
abs. Ethanol	435

b) Citronen-Aroma (mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

4-Terpineol	5
Aldehyd C10	2
Aldehyd C9	3
Geraniol	5
Nerol	5
Citronellal	10
Lionalool	20
alpha-Terpineol	25
Geranylacetat	35
4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on	40
Nerylacetat	55
Citronenöl citralfrei	395
abs. Ethanol	400

Test im Fertiggetränk (Dos.: 1 g/100 Liter RTD), Joghurt ohne Fruchtzubereitung mit 3,5% Fettgehalt (Dos.: 5 g/100 kg), Eiscreme (Dos.: 5 g/100 kg), alkoholisches Getränk mit 40 Vol-% Alkohol (Dos.: 1,5 g/100 ltr) und Hartkäse (Dos.: 10 g/100 kg).

Ergebnis:

Das Citronen-Aroma mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on weist jeweils einen deutlich frischeren, natürlicheren und

DE 199 61 030 A 1

stärker nach Citrone schmeckenden Charakter auf.

Beispiel 2

5

a) Citronen-Aroma (mit Citral/ohne 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

10	4-Terpineol	5
	Aldehyd C10	2
	Aldehyd C9	3
	Geraniol	5
	Nerol	5
15	Citronellal	10
	Lionalool	20
	alpha-Terpineol	25
	Geranylacetat	35
	Citral	400
20	Nerylacetat	55
	Citronenöl citralfrei	400
	abs. Ethanol	35

b) Citronen-Aroma (50% Citral ersetzt durch sensorisch adäquate Menge 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

25

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

30	4-Terpineol	5
	Aldehyd C10	2
	Aldehyd C9	3
	Geraniol	5
	Nerol	5
35	Citronellal	10
	Lionalool	20
	alpha-Terpineol	25
	Geranylacetat	35
	4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on	20
	Nerylacetat	55
40	Citronenöl citralfrei	400
	abs. Ethanol	215
	Citral	200

Test im Fertiggetränk (Dos.: 1 g/100 Liter RTD), Joghurt ohne Fruchtzubereitung mit 3,5% Fettgehalt (Dos.: 5 g/100 kg), Eiscreme (Dos.: 5 g/100 kg), alkoholisches Getränk mit 40 Vol-% Alkohol (Dos.: 1,5 g/100 ltr) und Hartkäse (Dos.: 10 g/100 kg).

Ergebnis:

Das Citronen-Aroma mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on ist intensiver als das Aroma ohne 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on und weist jeweils einen deutlich frischeren, natürlicheren und deutlich stärker nach Citrone schmeckenden Charakter auf.

Beispiel 3

55

Citronen-Aroma (mit Citral/ohne 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

60	4-Terpineol	5
	Aldehyd C10	2
	Aldehyd C9	3
	Geraniol	5
	Nerol	5
65	Citronellal	10
	Lionalool	20
	alpha-Terpineol	25
	Geranylacetat	35
	Citral	400

DE 199 61 030 A 1

Nerylacetat	55	
Citronenöl citralfrei	400	
abs. Ethanol	35	

Citronen-Aroma (ohne Citral/ mit sensorisch adäquater Menge 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

5

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

4-Terpineol	5	
Aldehyd C10	2	
Aldehyd C9	3	
Geraniol	5	
Nerol	5	
Citronellal	10	
Linalool	20	
alpha-Terpineol	25	
Geranylacetat	35	
4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on	35	
Nerylacetat	55	
Citronenöl citralfrei	400	
abs. Ethanol	400	

Test im Fertiggetränk (10° Brix, 0,3% Citronensäure)

Ergebnis:

Das Citronen-Aroma mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on ist wesentlich stabiler und weist selbst nach 8 Wochen Lagerzeit keine Abbau-Noten auf.

25

Beispiel 4

30

Citronen-Aroma (ohne Citral/ohne 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

4-Terpineol	5	
Aldehyd C10	2	
Aldehyd C9	3	
Geraniol	5	
Nerol	5	
Citronellal	10	
Linalool	20	
alpha-Terpineol	25	
Geranylacetat	35	
Nerylacetat	55	
Citronenöl citralfrei	400	
abs. Ethanol	435	

Citronen-Aroma (ohne Citral/mit Aromakonzentrat Typ C inclusive 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

50

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

4-Terpineol	5	
Aldehyd C10	2	
Aldehyd C9	3	
Geraniol	5	
Nerol	5	
Citronellal	10	
Linalool	20	
alpha-Terpineol	25	
Geranylacetat	35	
Aromakonzentrat Typ C	35	
Nerylacetat	55	
Citronenöl citralfrei	400	
abs. Ethanol	400	

65

Test im Fertiggetränk (Dos.: 1 g/100 Liter RTD), Joghurt ohne Fruchtzubereitung mit 3,5% Fettgehalt (Dos.:

DE 199 61 030 A 1

5 g/100 kg), Eiscreme (Dos.: 5 g/100 kg), alkoholisches Getränk mit 40 Vol-% Alkohol (Dos.: 1,5 g/100 ltr) und Hartkaramellen (Dos.: 10 g/100 kg).

Ergebnis:

Das Citronen-Aroma mit Aromakonzentrat Typ C inclusive 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on weist einen fast identischen Citral-Eindruck auf, vergleichbar mit einem Citronen-Aroma mit Citral.

Beispiel 5

Citrone-Mint-Aromen

10

Citrone-Mint-Aroma (ohne 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

15	Linalylacetat	2
	Lanalool	2
	Krauseminzöl amerikanisch	35
	L-Menthol	70
20	Pfefferminzöl Willamette	70
	Pfefferminzöl Yakima	171
	Citronenöl argentinisch	300
	Pfefferminzöl amerikanisch	350

25

Citrone-Mint-Aroma (mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

30	Linalylacetat	2
	Lanalool	2
	4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on	5
	Krauseminzöl amerikanisch	35
	L-Menthol	70
35	Pfefferminzöl Willamette	70
	Pfefferminzöl Yakima	166
	Citronenöl argentinisch	300
	Pfefferminzöl amerikanisch	350

40 Test in Zahnpastamasse (Dos.: 1%)

Ergebnis:

Das Citronen-Mint-Aroma mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on ist intensiver als das Aroma ohne 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on und weist einen deutlich frischeren, spritzigeren, deutlich stärker nach Citrone schmeckenden Charakter auf.

45

Beispiel 6

a) Mango-Aromen

Mango-Aroma (ohne 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

50

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

55	Caryophyllenoxid	5
	8,3-Thiomenthanon (10%ig in 1,2-Propylenglykol)	10
	Nerol	30
	cis-3-Hexenylacetat	35
	cis-3-Hexenol	100
	Alkohol C6	120
60	gamma-decalacton	180
	Turaneol (10%ig in 1,2-Propylenglykol)	520

65

DE 199 61 030 A 1

Mango-Aromakonzentrat (mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

Caryophyllenoxid	5	5
8,3-Thiomenthanon (10%ig in 1,2-Propylenglykol)	10	
4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-an	10	
Nerol	30	
cis-3-Hexenylacetat	35	
cis-3-Hexenol	100	10
Alkohol C6	120	
gamma-decalacton	180	
Furaneol (10%ig in 1,2-Propylenglykol)	510	

Test im Fertiggetränk (Dos.: 1 g/100 Liter RTD), Joghurt ohne Fruchtzubereitung mit 3,5% Fettgehalt (Dos.: 5 g/100 kg), Eiscreme (Dos.: 5 g/100 kg), alkoholisches Getränk mit 40 Vol-% Alkohol (Dos.: 1,5 g/100 ltr) und Hartkäse (Dos.: 10 g/100 kg)

Ergebnis:

Das Mango-Aroma mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on weist einen stärkeren Frischfruchtcharakter auf. Es ist deutlich voller und saftiger und hat einen stärkeren Nachgeschmack. 20

b) Ananas-Aromen

Ananas-Aroma (ohne 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

gamma-Octalacton	15	30
gamma-Decalacton	15	
3-Methylthiopropionsäureethylester	20	
Linalool	30	
Hexylcapronat	40	
Ethylcapronat	60	
Allylcapronat	130	35
1,2-Propylenglykol	160	
Furaneol (10%ig in 1,2-Propylenglykol)	230	
Ethylbutyrat	300	

Ananas-Aroma (mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on	10	45
gamma-Octalacton	15	
gamma-Decalacton	15	
3-Methylthiopropionsäureethylester	20	
Linalool	30	
Hexylcapronat	40	50
Ethylcapronat	60	
Allylcapronat	130	
1,2-Propylenglykol	150	
Furaneol (10%ig in 1,2-Propylenglykol)	230	
Ethylbutyrat	300	55

Test im Fertiggetränk (Dos.: 1 g/100 Liter RTD), Joghurt ohne Fruchtzubereitung mit 3,5% Fettgehalt (Dos.: 5 g/100 kg), Eiscreme (Dos.: 5 g/100 kg), alkoholisches Getränk mit 40 Vol-% Alkohol (Dos.: 1,5 g/100 ltr) und Hartkäse (Dos.: 10 g/100 kg).

Ergebnis:

Das Ananas-Aroma mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on weist einen stärkeren Frischfruchtcharakter auf. Es ist deutlich voller und saftiger und unterstützt die tropischen Noten. 60

c) Erdbeer-Aromen

Erdbeer-Aroma (ohne 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

DE 199 61 030 A 1

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

5	Methylcinnamat	25
	gamma-Decalacton	30
	Ethylcapronat	60
	cis-3-Hexenylacetat	60
	Ethylbutyrat	185
	cis-3-Hexenol	100
10	2-Methylbuttersäure	180
	Capronsäure	180
	Furaneol (10%ig in 1,2-Propylenglykol)	180

15 Erdbeer-Aroma (mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on)

Es werden vermischt (alle Angaben als Gewichtsteile)

20	4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on	10
	Methylcinnamat	25
	gamma-Decalacton	30
	Ethylcapronat	60
	cis-3-Hexenylacetat	60
	Ethylbutyrat	185
25	cis-3-Hexenol	100
	2-Methylbuttersäure	180
	Capronsäure	180
	Furaneol (10%ig in 1,2-Propylenglykol)	180

30 Test im Fertiggetränk (Dos.: 1 g/100 Liter RTD), Joghurt ohne Fruchtzubereitung mit 3,5% Fettgehalt (Dos.: 5 g/100 kg), Eiscreme (Dos.: 5 g/100 kg), alkoholisches Getränk mit 40 Vol-% Alkohol (Dos.: 1,5 g/100 ltr) und Hartkäse (Dos.: 10 g/100 kg).

Ergebnis:

Das Erdbeer-Aroma mit 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on weist einen stärkeren Frischfruchtcharakter auf. Es ist deutlich spritziger und saftiger und unterstützt die reifen Erdbeernoten.

Beispiel 7

Synthese von 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on

40 150 g 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ol, 252,5 g alpha-Amylizimaldehyd und 16,9 g Aluminiumisopropylat werden bei 1 mbar unter Rückfluss über 30 min gekocht. Anschließend wird ein Produkt/Edukt-Gemisch über eine 15 cm Füllkörperkolonne abdestilliert (Rücklaufverhältnis 1 : 1). Man erhält 130 g des Gemisches aus E- und Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ol und E- und Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on. Die Summe der beiden Isomeren des 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ols beträgt 23%, die Summe der beiden Isomeren des 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ons beträgt 70%.

E-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on (EI 70 eV Massenspektrum):

	m/z	Intensität/%
50	69	100
	41	68
	83	47
	43	32
	98	21
55	123	17
	108	12
	39	10
	166	9
	27	8

60 Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on (EI 70 eV Massenspektrum):

	m/z	Intensität/%
65	69	100
	41	84
	83	64
	43	64

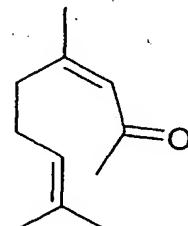
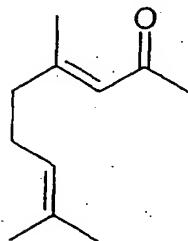
m/z	Intensität/%
98	26
123	25
108	21
39	17
82	19
109	18

5

Patentansprüche

1. Aromen und/oder Aromakompositionen, die E- und/oder Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on der Formeln

10



15

20

als einzelnes Isomer oder als Gemisch enthalten.

2. Aromen und/oder Aromakompositionen nach Anspruch 1, die E- und/oder 2-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew. Teilen bezogen auf die Gesamtmenge enthalten.

25

3. Aromen und/oder Aromakompositionen nach den Ansprüchen 1 und 2, die E- und/oder Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew. Teilen bezogen auf die Gesamtmenge enthalten.

4. Aromen und/oder Aromakompositionen nach den Ansprüchen 1 bis 3, die E- und/oder Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on und ein saures Medium enthalten.

30

5. Aromen und/oder Aromakompositionen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie in sauren Medien wie Fruchtsäften und deren Konzentraten sowie Getränkegrundstoffen verwendet werden.

6. Verwendung von Aromen und/oder Aromakompositionen, die E- und/oder Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on als einzelnes Isomer oder als Gemisch enthalten, im Nahrungs- und Genußmittelbereich.

35

7. Verwendung von Aromen und/oder Aromakompositionen, die E- und/oder Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on als einzelnes Isomer oder als Gemisch enthalten, für die Mundhygiene.

8. Nahrungs- und Genußmittel, die E- und/oder Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on als einzelnes Isomer oder als Gemisch enthalten.

40

9. Zubereitungen für die Mundhygiene, die E- und/oder Z-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on als einzelnes Isomer oder als Gemisch enthalten.

10. Verfahren zur Herstellung von 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on dadurch gekennzeichnet, dass 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-ol in Gegenwart eines Katalysators und eines Wasserstoffakzeptors umgesetzt wird.

45

50

55

60

65

- Leerseite -